

*В.-П.О. Пархоменко, О.І. Лавренюк, канд. техн. наук, доцент,
Б.М. Михалічко, д-р хім. наук, професор
(Львівський державний університет безпеки життєдіяльності)*

ПЕРСПЕКТИВИ ЗАСТОСУВАННЯ СИЛІЦІЙУМІСНИХ АНТИПІРЕНІВ ДЛЯ ЗНИЖЕННЯ ГОРЮЧОСТІ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИЦІЙ

Проаналізовано та узагальнено літературні дані щодо зниження горючості епоксидних композицій шляхом застосування силіційумісних антипіренів. Розглянуті механізми дії запропонованих сполук та пожежонебезпечні властивості епоксидних композицій, що містять сповільнювачі горіння. Передбачено перспективність застосування купрум(II) гексафлуорсилікату в складі іонно-молекулярних комплексів з амінними затвердниками епоксидних смол в якості антипіренів епоксидних композицій.

Ключові слова: епоксидні композиції, силіційумісні антипірени, купрум(II) гексафлуорсилікат, іонно-молекулярний комплекс.

V.-P. Parhomenko, O. Lavrenyuk, B. Mykhalichko

UTILIZATION PROSPECTS OF THE SILICON-CONTAINING FIRE RETARDANTS FOR THE COMBUSTIBILITY SUPPRESSING OF THE EPOXY COMPOSITES

The analysis and survey of the literature data relating to the combustibility lowering of the epoxy composites with the using the silicon-containing fire retardants are considered in this article. The action mechanisms of the proposed compounds and fire hazard indices of the epoxy composites containing combustion retarders have been analyzed.

Utilization prospects of the copper(II) hexafluorsilicate, included in ion-molecular complexes with amine curing agents of epoxy resins as a fire retardant of the epoxy-amine composites has been foreseen.

Key words: epoxy composites, silicon-containing fire-retardants, copper(II) hexafluorsilicate, ion-molecular complex.

Постановка проблеми. Унікальне поєднання хімічних, фізичних, механічних та діелектричних властивостей є передумовою широкого застосування епоксидних композиційних матеріалів в різних галузях промисловості та будівництва. Дедалі частіше їх пропонують застосовувати в нових сферах для заміни таких традиційних конструкційних матеріалів, як метали, деревина, бетон, природні мінерали.

В зв'язку з цим вимоги щодо горючості, схильності до займання лімоутворювальної стали набагато жорсткішими. Це в свою чергу спричинило зменшення попиту на світовому ринку на епоксиолімери, що містять у своєму складі традиційні антипірени, які спроможні ефективно знижувати їх горючість. Тому на даний час надзвичайно актуальним є пошук нових рецептур епоксидних композицій, які, поряд з високими експлуатаційними та технологічними характеристиками, мали б понижену пожежну небезпеку.

Аналіз останніх досліджень і публікацій свідчить, що найбільш поширеним і ефективним способом зниження пожежної небезпеки епоксидних композиційних матеріалів є застосування інертних чи реакційноздатних антипіренів та наповнювачів. В якості антипіренів найчастіше використовують галоген-, фосфор-, нітроген- та борвмісні неорганічні або органічні речовини.

На даний час [1], на неорганічні антипірени, а зокрема амонію поліфосфат, алюмінію гідроксид, магнію гідроксид, червоний фосфор тощо, припадає приблизно 50% обсягу світового виробництва сповільнювачів горіння. 25% займає група галогенвмісних антипіренів, яка представлена в основному хлор- та бромвмісними сполуками. Фосфорорганічні антипірени, в основному похідні ефірів, становлять 20% від запропонованих на світовому ринку. Значно рідше (6%) використовують азотвмісні антипірени.

Втім, традиційні галоген- чи фосфоровмісні антипірени мають цілу низку негативних властивостей. Шкідливий вплив їх на навколишнє середовище та організм людини зумовлюють необхідність пошуку нових екологічно безпечних способів зниження пожежної небезпеки полімерних матеріалів на основі епоксидних смол. Новими доволі перспективними напрямками сповільнення горіння є застосування інтумесцентних систем, полімерних нанокмполімерів, прекурсорів кераміки, низькоплавких стекел, різних типів коксоутворювачів, а також систем, які модифікують морфологію полімеру.

На особливу увагу заслуговують силіційвмісні антипірени. Однак дослідженню впливу цього класу антипіренів на горючість епоксидних композиційних матеріалів присвячена незначна кількість робіт. Насамперед, очевидно, це зумовлено уявленнями про такі сполуки як про інертні до полімерної матриці, які спроможні впливати на горючість композиції лише завдяки зменшенню кількості горючого матеріалу та затрат тепла на нагрівання неорганічної фази.

Метою роботи є аналіз та узагальнення наявних відомостей щодо перспектив застосування силіційвмісних антипіренів для зниження горючості епоксидних композицій, а також пошук нових хімічних речовин цього класу, які б ефективно знижували горючість композиційних матеріалів на основі епоксидних смол.

Виклад основного матеріалу. Основна увага в проаналізованих роботах приділяється застосуванню в якості силіційвмісних антипіренів епоксидних смол лінійних силанів чи силосанів, які утворюють основну або бічну групу полімерів.

При синтезі епоксидних композицій з високим значенням кисневого індексу добре зарекомендували себе полідиметилсилосани з кінцевими гідроксильними групами (схема 1) [2]. Затверднення гібридизованих силіційвмісних епоксидних матричних систем проводили з використанням аліфатичних, ароматичних амінів, поліамідоаміну чи амінопропілтриетоксисилану. Введення силосанових ланок в епоксидну матрицю сприяло ще й підвищенню діелектричної міцності з невеликою втратою механічних властивостей. Показано, що армовані волокнами силіційвмісні епоксидні матричні системи з успіхом можуть бути використані як аерокосмічні та інші високоефективні інженерні додатки.

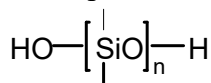


Схема 1

Авторами робіт [3, 4] синтезований новий силіційвмісний епоксидний олігомер – тригліцидилоксифенілсилан (схема 2). Затверднена 4,4'-діамінодифенілметаном силіційвмісна композиція характеризується вищою термостійкістю в порівнянні з класичною епоксіамінною композицією. Введення силіційвмісних угруповань сприяє підвищенню карбонізації композиції, що є важливим аргументом у зниженні горючості. Кисневий індекс композиції становить 35.

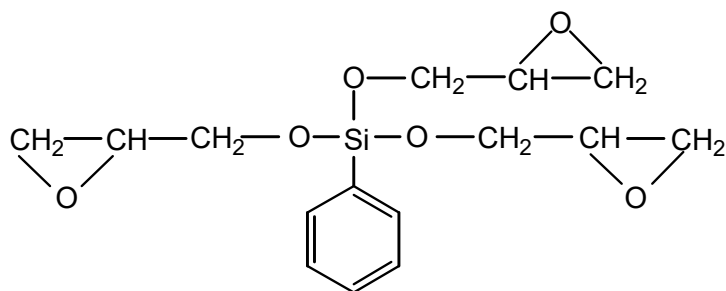


Схема 2

Окрім того, виявлено [5] синергичний ефект сумісного використання фосфор- та силіційумісних епоксидних олігомерів для одержання епоксіамінних композицій зі зниженою горючістю. Так, кисневий індекс композицій з вмістом фосфору 4,8% і вмістом силіцію 12,7% становить 41. Передбачено, що зниження горючості досягається завдяки утворенню на поверхні матеріалу суцільного шару кремнезему, який, в свою чергу, зменшує інтенсивність термічного окиснення фосфору.

Епоксидні полімери з різним вмістом силіцію були одержані з силіційвмісних епоксидних олігомерів (схеми 3-5) шляхом затверднення 4,4'-діамінодифенілметаном [6, 7]. Зазначено, що введення атомів силіцію в епоксидний олігомер призвело до зростання термічної стійкості та збільшення виходу коксу епоксіамінних композицій. Отримані епоксидні полімери мали високе значення кисневого індексу. Втім, при сумісному поєднанні таких фосфор- та силіційвмісних епоксидних олігомерів, як (2,5-дигідроксіфеніл)дифеніл фосфіноксид, дигліцидилоксиметилфеніл силан та 1,4-біс(гліцидилоксидиметилсиліл)-бензен синергичного ефекту в сповільненні горіння не спостерігалось [8].

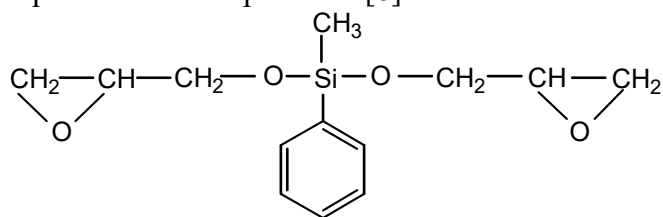


Схема 3

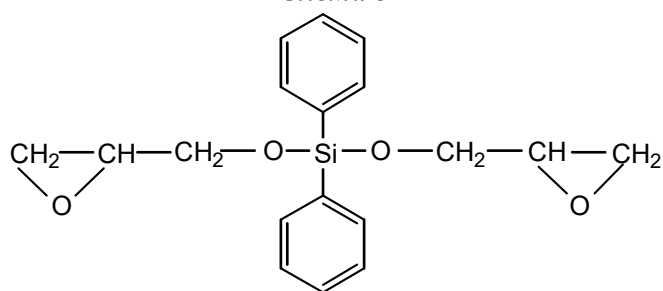


Схема 4

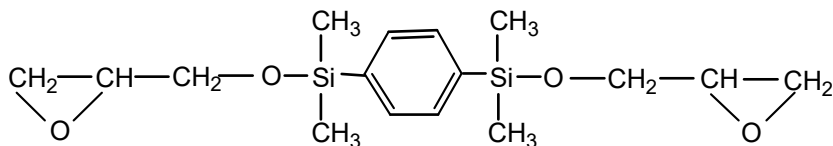


Схема 5

Запатентована композиція [9], яка може бути застосована для покращення вогне- та високотемпературної стійкості підкладок чи конструкцій, містить епоксидну смолу чи суміш епоксидних смол та полісилоксан чи суміш полісилоксанів. Таке поєднання компонентів гарантує отримання композиції, яка спучується. Покриття на основі силіційвмісної епоксидної композиції сповільнює швидкість збільшення температури підкладки в умовах пожежі. Таким чином покриття забезпечує збільшення тривалості виходу з ладу конструкції.

Для зниження горючості епоксидних композицій запропоновано нові органічні / неорганічні інтумесцентні системи [10], що містять фосфор, нітроген та силіцій. В якості силіційвмісної складової було використано вінілтриметоксісилан та 3-триетоксісилілпропіламін. Застосування запропонованих систем дало змогу отримати композиції з високим значенням кисневого індексу та з мінімальною швидкістю поширення полум'я.

Рідкий силіцій / фосфоровмісний антипірен (схема 6) синтезовано [11] з використанням 9,10-дигідро-9-окса-10-фосафенантрен-10-оксиду і триетоксिवінілсилану. Модифікована епоксидна композиція з вмістом запропонованого антипірену 10% мас. характеризується не лише підвищеною термостійкістю та зниженою горючістю, а й підвищеними механічними характеристиками.

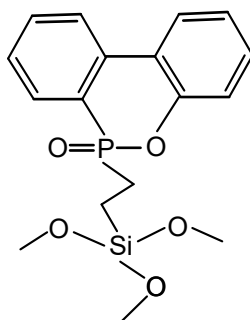


Схема 6

Запропонований спосіб підвищення термостабільності і зниження горючості епоксиполімерів шляхом застосування різноманітних дисперсних силікатів та алюмосилікатів [12-14], а саме: аеросилу, кварциту, каолініту, відходів глиноземного виробництва – залізоалюмінієвих оксидів та продуктів їх відпалу діанасу, шамоту і периклазу. Зокрема встановлено, що на процеси термоокисної деструкції суттєво впливає наявність на поверхні дисперсних наповнювачів кислотно-основних центрів, а горючість епоксиполімерів залежить лише від хіміко-мінералогічного складу наповнювачів.

Отже, наявні дослідження [15-17] показали, що додавання невеликої кількості сполук силіцію до епоксиполімерних матеріалів може суттєво знизити їх горючість, в основному завдяки впливу на напрямок деструкції полімеру в сторону збільшення виходу коксу. Такі антипірени вважають екологічно безпечними, оскільки вони не чинять шкідливого впливу на навколишнє середовище.

Втім, роботи зі зниження горючості епоксиполімерів шляхом використання силіціймісних сполук розвиваються в двох напрямках: 1) введення атомів силіцію в структуру епоксидного олігомеру на стадії його синтезу, 2) застосування інертних антипіренів. Новим, доволі перспективним способом модифікації епоксидних композицій з метою зниження їх горючості є введення силіціймісних антипіренів у складі затвердника. Зокрема, передбачено ефективність застосування з цією метою гексафлуорсилікатів *d*-металів, а саме купрум(II) гексафлуорсилікату.

Як відомо, атоми купруму виявляють неабияку електроноакцепторну спроможність стосовно електронодонорних гетероатомів різних горючих органічних речовин [18]. Результати структурних досліджень координаційних сполук купруму з органічними нітрогенумісними речовинами [19] свідчать про їх винятково високу схильність до комплексоутворення з нітрогенумісними вуглеводнями. Чимала хімічна спорідненість акцепторних атомів купруму до донорних атомів нітрогену органічних амінів зумовлює можливість утворювати міцні координаційні σ -зв'язки типу $\text{Cu} \leftarrow \text{N}$ та $\text{H}^+ \rightarrow \text{N}$ [20]. Це дало змогу отримати новий антипірен-затвердник епоксидних смол на основі купрум(II) гексафлуорсилікату та поліетиленполіаміну у вигляді кристалічного комплексу.

Антипірен-затвердник готували шляхом ретельного перетирання в ступці еквімольного співвідношення $\text{CuSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та поліетиленполіаміну до утворення однорідної суспензії синьо-фіолетового кольору, яка впродовж доби перероджувалась в пластинчасті синьо-фіолетові кристали. Методом рентгенофазового аналізу були встановлені основні структурні характеристики хелатного комплексу $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$: просторова група симетрії – $P 2_1/n$, параметри елементарної комірки – $a = 8,99 (1)$, $b = 9,61 (1)$, $c = 15,74 (1) \text{ \AA}$, $\beta = 91,46 (1)^\circ$.

Варто зазначити, що перевагою застосування купрум(II) гексафлуорсилікату в якості антипірену окрім схильності до комплексоутворення, є здатність до термічного розкладу за невисоких температур з утворенням негорючого газу силіцій фториду [21]:



Ці гази, потрапляючи в полум'я, розбавлятимуть горючу газову суміш до негорючих концентрацій, що може призвести до гасіння полум'я. Запропонований антипірен недорогий, доступний, не проявляє токсичної, мутагенної чи канцерогенної дії на організм людини.

Висновки. Наведені дані свідчать про високу ефективність застосування силіціумісних антипіренів з метою зниження горючості епоксидних композицій. На підставі аналізу відомостей про електронну та кристалічну будову солей купруму, хімічних властивостей, а також структурних досліджень координаційних сполук купруму(II) з органічними амінами проведено теоретичне обґрунтування вибору купрум(II) гексафлуорсилікату в якості антипірену для епоксіамінних композицій.

Список літератури:

1. Lomakin S. M., Zaikov G. E. Ecological Aspects of Polymer Flame Retardancy / S. M. Lomakin, G. E. Zaikov – Utrecht, Netherlands: VSP International Science Publishers, 1999. – 158p.
2. Alagar M. Synthesis and characterisation of high performance polymeric siliconised epoxy composites for aerospace applications / M. Alagar, T. V. T. Velen, A. A. Kumar, V. Mohan // Mater. Manuf. Proc. – 1999. – № 14(1). – P. 67–83.
3. Wang W. J. Characterisation and properties of new silicone-containing epoxy resin / W. J. Wang, L. H. Perng, G. H. Hsiue, F. C. Chang // Polymer. – 2000. – № 41(16). – P. 6113–6122.
4. Hsiue G. H. Synthesis characterisation thermal and flame-retardant properties of silicon-based epoxy resins / G. H. Hsiue, W. J. Wang, F. C. Chang // J Appl Polym Sci. – 1999. – № 73(7). – P. 1231–1238.
5. Hsiue G. H. Phosphorus-containing epoxy resin for flame retardancy V. Synergistic effect of phosphorus-silicon on flame retardancy / G. H. Hsiue, Y. L. Liu, J. Tsiao // J Appl Polym Sci – 2000. – № 78(1). – P. 1–7.
6. Mercado L. A. Silicon-containing flame retardant epoxy resins: Synthesis, characterization and properties / L. A. Mercado, M. Galia, J. A. Reina // Polymer Degradation and Stability. – 2006. – V. 91, Issue 11. – P. 2588–2594.
7. Mercado L. A. Flame retardant Epoxy resins Based on Diglycidylmethoxyphenylsilane / L. A. Mercado, J. A. Reina, M. Galia, // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. – 2006. – № 44. – P. 5580–5587.
8. Sponton M. Preparation, thermal properties and flame retardancy of phosphorus- and silicon-containing epoxy resins / M. Sponton, L. A. Mercado, J. C. Ronda, M. Galia, V. Cadiz // Polymer Degradation and Stability. – 2008. – № 93. – P. 2025–2031.
9. Пат. 2592524 RU, МПК С 08 L 63/00. Высокотермостойкая композиция / Деогон Малкит, Деогон Манмохан. – № 2013138361/05; заявл. 20.01.2012; опубл. 20.07.2016.
10. Qian X. Organic/inorganic flame retardants containing phosphorus, nitrogen and silicon: Preparation and their performance on the flame retardancy of epoxy resins as a novel intumescent flame retardant system / X. Qian, L. Song, Y. Bihe, Bin Yu, Y. Shi, Y. Hu, R. K. K. Yuen // Materials Chemistry and Physics. – 2014. – № 143 – P. 1243–1252.
11. Peng C. Synthesis, thermal and mechanical behavior of a silicon/phosphorus containing epoxy resin / C. Peng, Z. Wu, J. Li, Z. Wang, H. Wang, M. Zhao // J. Appl. Polym. Sci. – 2015. – V. 132, Issue 46. – P. 1–10.
12. Яковлева Р. А. Влияние кислотно-основных свойств дисперсных минеральных наполнителей на процессы термоокислительной деструкции и горючести эпоксиполимеров / Р. А. Яковлева, О. М. Семкив, Ю. В. Попов и др. // Проблемы пожарной безопасности. – 2001. – Вып. 9. – С. 249–258.
13. Яковлева Р. А. Эпоксиполимерные материалы пониженной горючести для наливных полов / Р. А. Яковлева, А. В. Рачковский, Е. А. Шаповалова, О. М. Семкив // Проблемы пожарной безопасности. – 2002. – Вып. 12. – С. 198–202.

14. Закордонський В. П. Влияние высокодисперсных минеральных наполнителей на термическую стабильность эпоксидных полимеров // В. П. Закордонский, С. Я. Гнатышин, М. Н. Солтыс // Журнал прикладной химии. – 1998. – № 9. – С. 1524–1528.
15. Gerard C. New Trends in Reaction and Resistance to Fire of Fire-retardant Epoxies / C. Gerard, G. Fontaine, S. Bourbigot. – Materials. – 2010. – № 3. – P. 4476–4499.
16. Lu Shui-Yu. Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers / Lu Shui-Yu, I. Hamerton // Prog. Polym. Sci. – 2002 – № 27. – P. 1661–1712.
17. Levchik S. Thermal decomposition, combustion and flame-retardancy of epoxy resins – a review of the recent literature / S. Levchik, E. Weil // Polym. Int. – 2004. – № 53. – P. 1901–1929.
18. Модифіковані купрум(II) сульфатом самозгасаючі епоксидні композиції: технологія отримання та горючі властивості / О. І. Лавренюк, Б. М. Михалічко, П. В. Пастухов, В. Л. Петровський // Пожежна безпека: Зб. наук. праць. – Львів, 2014. – №25. – С. 69–73.
19. Михалічко Б. М. Синтез и структура комплекса $\text{Rb}_{11}[\text{Cu}_{15}\text{Cl}_{16}\text{Br}_6(\text{CuIICl}_6)\text{CuC}\equiv\text{CH}]$, содержащего моноацетиленид меди(I) / Б. М. Михалічко, Т. Гловяк, М. Г. Мыськив // Журн. неорг. химии. – 1995. – Т. 40, № 5. – С. 757–762.
20. Нощенко Г. В. Структурні особливості взаємодії галогенідів купруму(I) з функціональними похідними термінальних алкінів: дис. ... канд. хім. наук: 02.00.01 / Нощенко Григорій Володимирович. –Л., 2008. – 154с.
21. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия. Химия металлов / Р. Рипан, И. Четяну – М.: Мир, 1972. – Т. 2. – 871 с.

References:

1. Lomakin S.M., Zaikov G.E. Ecological Aspects of Polymer Flame Retardancy / S.M. Lomakin, G.E. Zaikov – Utrecht, Netherlands: VSP International Science Publishers, 1999. – 158 p.
2. Alagar M. Synthesis and characterisation of high performance polymeric siliconised epoxy composites for aerospace applications / M. Alagar, T.V.T. Velen, A.A. Kumar, V. Mohan // Mater. Manuf. Proc. – 1999. – № 14(1). – P. 67–83.
3. Wang W.J. Characterisation and properties of new silicone-containing epoxy resin / W.J. Wang, L.H. Perng, G.H. Hsiue, F.C. Chang // Polymer. – 2000. – № 41(16). – P. 6113–6122.
4. Hsiue G.H. Synthesis characterisation thermal and flame-retardant properties of silicon-based epoxy resins / G.H. Hsiue, W.J. Wang, F.C. Chang // J Appl Polym Sci. – 1999. – № 73(7). – P. 1231–1238.
5. Hsiue G.H. Phosphorus-containing epoxy resin for flame retardancy V. Synergistic effect of phosphorus-silicon on flame retardancy / G.H. Hsiue, Y.L. Liu, J. Tsiao // J Appl Polym Sci – 2000. – № 78(1). – P. 1–7.
6. Mercado L.A. Silicon-containing flame retardant epoxy resins: Synthesis, characterization and properties / L.A. Mercado, M. Galia, J.A. Reina // Polymer Degradation and Stability. – 2006. – V. 91, Issue 11. – P. 2588–2594.
7. Mercado L.A. Flame retardant Epoxy resins Based on Diglycidylmethoxyphenylsilane / L.A. Mercado, J.A. Reina, M. Galia, // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. – 2006. – № 44. – P. 5580–5587.
8. Sponton M. Preparation, thermal properties and flame retardancy of phosphorus- and silicon-containing epoxy resins / M. Sponton, L.A. Mercado, J.C. Ronda, M. Galia, V. Cadiz // Polymer Degradation and Stability. – 2008. – № 93. – P. 2025–2031.
9. Patent 2592524 RU, High-thermostable composite / Deogon Maltit, Deogon Manmohan – 2016.
10. Qian X. Organic/inorganic flame retardants containing phosphorus, nitrogen and silicon: Preparation and their performance on the flame retardancy of epoxy resins as a novel intumescent flame retardant system / X. Qian, L. Song, Y. Bihe, Bin Yu, Y. Shi, Y. Hu, R.K.K. Yuen // Materials Chemistry and Physics. – 2014. – № 143 – P. 1243–1252.

11. Peng C. Synthesis, thermal and mechanical behavior of a silicon/phosphorus containing epoxy resin / C. Peng, Z. Wu, J. Li, Z. Wang, H. Wang, M. Zhao // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2015. – V. 132, Issue 46. – P. 1–10.
12. Yakovleva R.A. The influencing the acid-base properties of the dispersed mineral fillers on-to processes of the thermal-oxidative degradation and combustibility of epoxy polymers / R.A. Yakovleva, O.M. Semkiv, Yu.V. Popov *et al.* // *Fire Safety Problems.* – 2001. – Issue 9. – P. 249-258.
13. Yakovleva R.A. Epoxy polymer materials of the lowered combustibility for the pouring floors / R.A. Yakovleva, A.V. Ratchkovskii, E.A. Shapovalova, O.M. Semkiv // *Fire Safety Problems.* – 2002. – Issue 12. – P. 198–202.
14. Zakordonsrii V.P. Influence of the superfine mineral fillers onto thermal stability of the epoxy polymers / V.P. Zakordonsrii, S.Ya. Gnatyshyn, M.N. Soltys // *Journal of applied chemistry.* – 1998. – № 9. – P. 1524–1528.
15. Gerard C. New Trends in Reaction and Resistance to Fire of Fire-retardant Epoxies / C. Gerard, G. Fontaine, S. Bourbigot. – *Materials.* – 2010. – № 3. – P. 4476–4499.
16. Lu Shui-Yu. Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers / Lu Shui-Yu, I. Hamerton // *Prog. Polym. Sci.* – 2002 – № 27. – P. 1661–1712.
17. Levchik S. Thermal decomposition, combustion and flame-retardancy of epoxy resins – a review of the recent literature / S. Levchik, E. Weil // *Polym. Int.* – 2004. – № 53. – P. 1901–1929.
18. Self-extinguishing epoxy-amine composites modified by copper(II) sulfate: obtaining technology and burning properties / O.I. Lavrenyuk, B.M. Mykhalichko, P.V. Pastuchov, V.L. Petrovskii // *Fire Safety.* – 2014. – №25. – P. 69–73.
19. Mykhalichko B.M., Synthesis and crystal structure of Синтез и структура комплекса $\text{Rb}_{11}[\text{Cu}_{15}\text{Cl}_{16}\text{Br}_6(\text{CuIICl}_6) \text{CuC}\equiv\text{CH}]$ complex, containing the copper(I) monoacetylenide / B.M. Mykhalichko, T.Gloviak, M.G. Mys'kiv // *J. Inorg. Chem.* – 1995. – Vol. 40, № 5. – P. 757–762.
20. Noshchenko G. V. Structural peculiarities of the interaction of the copper(I) halides with functional derivatives of terminate alkynes: Ph.D. thesis (Chemistry) / Lviv, 2008. – 154 p.
21. Ripan R., Chetianu I. *Inorganic Chemistry. Metal Chemistry.* – M.: Mir, 1972. – Vol. 2. – 871 p.

